

§ 71. Статистическая модель атома

В случае тяжелых атомов, когда расчет многоэлектронной системы по методу Хартри—Фока становится весьма трудоемким, широкое применение получил статистический метод Томаса—Ферми. Пусть в некотором сферически-симметричном поле $\varphi(r)$ движется система из большого числа электронов. В силу принципа Паули большая часть этих электронов будет находиться в состояниях с большими квантовыми числами. Если потенциал $\varphi(r)$ изменяется в пространстве достаточно медленно, то электроны можно рассматривать в квазиклассическом приближении. Если, кроме того, взаимодействие между электронами является достаточно слабым, всю совокупность электронов можно считать идеальным ферми-газом, находящимся при абсолютном нуле температуры.

В вырожденном ферми-газе (ср. § 79 ч. III) электроны попарно заполняют квантовые состояния, так что на каждую пару приходится ячейка фазового пространства объемом $(2\pi\hbar)^3$. При этом в пространстве импульсов заполнены все клетки с импульсом, лежащим в интервале $0 \leq p \leq p_{\max}$. Значение p_{\max} легко выразить через плотность электронного газа n (т. е. среднее число электронов в единице объема). Число электронов в единице объема с данным значением импульса равно, очевидно,

$$dn = \frac{8\pi}{(2\pi\hbar)^3} p^2 dp.$$

Интегрируя от $p = 0$ до $p = p_{\max}$, имеем

$$p_{\max}^3 = \frac{3}{8\pi} (2\pi\hbar)^3 n. \quad (71,1)$$

Последняя формула позволяет выразить плотность заряда $\rho = en$ через импульс

$$\rho = \frac{8\pi e}{3(2\pi\hbar)^3} p_{\max}^3. \quad (71,2)$$

С другой стороны, p_{\max} может быть связан с потенциалом $\varphi(r)$ с помощью следующего простого рассуждения. Энергия электрона, связанного в атоме E , всегда не положительна, т. е.

$$E = \frac{p^2}{2m} + e\varphi(r) \leq 0.$$

При этом мы считаем, что потенциал $\varphi(r)$ вне атома обращается в нуль, откуда для максимального импульса, совместимого с требованием $E = 0$, находим

$$p_{\max} = \sqrt{-2me\varphi(r)}. \quad (71,3)$$

Поэтому плотность электронного заряда связана с потенциалом соотношением

$$\rho = \frac{8\pi e}{3(2\pi\hbar)^3} (-2me)^{3/2} [\varphi(r)]^{3/2}. \quad (71,4)$$

В приближении самосогласованного поля для потенциала электростатического поля $\varphi(r)$ можно написать уравнение Пуассона

$$\Delta\varphi = -4\pi\rho$$

или, учитывая сферическую симметрию атома,

$$\frac{1}{r^2} \frac{d^2(r\varphi)}{dr^2} = -\frac{4e}{3\pi\hbar^3} (-2me)^{3/2} \varphi^{3/2}. \quad (71,5)$$

Полученное уравнение носит название уравнения Томаса — Ферми. Для получения распределения потенциала $\varphi(r)$ необходимо дополнить это уравнение граничными условиями. Рассмотрим вначале случай нейтральных атомов. Тогда одним из граничных условий является $\varphi \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$. Второе условие вытекает из требования, чтобы вблизи ядра, когда его заряд не экранирован электронами, поле было бы числом кулоновским, т. е.

$$\varphi(r) \rightarrow \frac{Ze}{r} \quad \text{при } r \rightarrow 0. \quad (71,6)$$

Для получения решения уравнения (71,5) с граничными условиями (71,3) и (71,6) удобно перейти к безразмерным величинам, определив их соотношениями

$$\chi = \frac{r\varphi}{Z|e|}, \quad x = \frac{r}{d},$$

где d — постоянная величина с размерностью длины. Для χ находим уравнение

$$\frac{d^2\chi}{dx^2} = \frac{|e|^3 (2m)^{3/2} Z^{1/2} d^{3/2}}{3\pi\hbar^3} \frac{\chi^{3/2}}{\sqrt{x}}.$$

Полагая d равным

$$d = \frac{1}{2} \left(\frac{9\pi^2}{16} \right)^{1/3} \frac{\hbar^2}{me^2} \frac{1}{Z^{1/3}} = 0,88 \frac{a}{Z^{1/3}}, \quad (71,7)$$

где a — радиус боровской орбиты, приходим к уравнению

$$\frac{d^2\chi}{dx^2} = \frac{\chi^{3/2}}{\sqrt{x}}. \quad (71,8)$$

При этом, очевидно,

$$\left. \begin{array}{l} \chi \rightarrow 1 \quad \text{при } x \rightarrow 0, \\ \chi \rightarrow 0 \quad \text{при } x \rightarrow \infty. \end{array} \right\} \quad (71,9)$$

Интегрирование уравнения (71,8) при граничных условиях (71,9) было проведено численно. Поскольку краевая задача не зависит от атомного номера, интегрирование этой системы позволяет найти универсальное распределение безразмерного потенциала в атоме.

На рис. 18 пунктиром изображен¹⁾ ход функции $\chi(x)$ для атома. Поскольку функция $\chi(x)$ при $x \rightarrow \infty$ лишь асимптотически обращается в нуль, потенциал, а с ним и электронная плотность, нигде не обращаются в нуль. Это значит, что в рассмотренном приближении нельзя найти конечное значение радиуса атома. На рис. 19 кривая радиальной электронной плотности $D = 4\pi r^2 \rho(r)$ для атома аргона по Томасу — Ферми (сплошная кривая) сравнивается с данными, найденными по методу Хартри — Фока (пунктирная кривая).

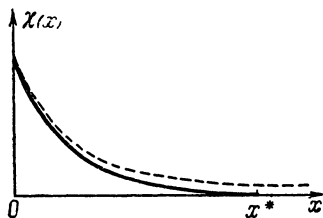


Рис. 18.

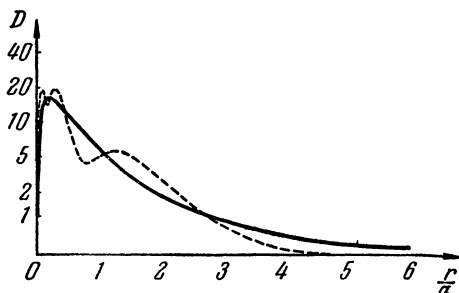


Рис. 19.

Рис. 19 наглядно иллюстрирует достоинства и недостатки метода Томаса — Ферми. Он не передает всех деталей хода электронной плотности внутри атома, но позволяет достаточно точно установить общий ее ход.

Во внешних частях атома, вдали от ядра, электронная плотность, вычисленная по Томасу — Ферми, имеет завышенные значения.

То обстоятельство, что метод Томаса — Ферми дает плохие результаты для периферических областей атома, вытекает из условий его применимости (см. ниже). Числовой расчет хода электронной плотности с расстоянием от ядра показывает, что в сфере радиуса $R \approx 1,33aZ^{-1/3}$ заключена половина полного электронного заряда.

¹⁾ Табулированные значения функции $\chi(x)$ могут быть найдены в книгах: Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, Физматгиз, 1963, стр. 291; П. Гомбаш, Статистическая теория атома и ее применение, ИЛ, 1951.

Поэтому качественно можно считать величину R эффективным радиусом атома. Он уменьшается с ростом Z .

Полная энергия всех электронов в атоме по порядку величины равна средней электростатической энергии одного электрона $\frac{Ze^2}{R} \sim \frac{Z^{1/3}e^2}{a}$, умноженной на их полное число Z , т. е. по порядку величины равна $\frac{e^2}{a} Z^{1/3}$. Эти средние значения, а также все величины, относящиеся к свойствам внутренних областей атомов, например структура рентгеновских уровней находятся в хорошем согласии с опытными данными.

Наоборот, величины, зависящие от свойств периферийных электронов, например потенциалы ионизации атомов, не могут быть определены по методу Томаса — Ферми достаточно удовлетворительным образом.

На периферии атома электронная плотность недостаточно велика, для того чтобы электроны можно было считать вырожденным электронным газом.

Основным достоинством метода Томаса — Ферми является его простота. В виде примера можно привести важный результат, который вытекает также из расчетов по методу Хартри — Фока, но требует в этом случае весьма громоздких выкладок. Речь идет о нахождении таких значений атомного номера Z , при которых начинают заполняться состояния с данным значением орбитального момента. Если электрон движется с моментом l в самосогласованном поле $\varphi(r)$, то его эффективную потенциальную энергию можно представить формулой (35,18). В квазиклассическом приближении можно заменить $l(l+1)$ на $(l + \frac{1}{2})^2$. Тогда имеем

$$U_{\text{eff}} = -|e|\varphi(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{r^2},$$

где под $\varphi(r)$ подразумевается потенциал, найденный из уравнения Томаса — Ферми. Поскольку всегда полная энергия E отрицательна, полная потенциальная энергия должна быть существенно отрицательной $U_{\text{eff}} < 0$ или

$$|e|\varphi(r)r^2 > \frac{\hbar^2}{2m} \left(l + \frac{1}{2}\right)^2. \quad (71,10)$$

Переходя к безразмерным величинам χ и x , имеем вместо (71,10)

$$Z^{2/3} \frac{x\chi(x)}{(3\pi/4)^{2/3}} > \left(l + \frac{1}{2}\right)^2. \quad (71,11)$$

Величина $x\chi(x)$ ограничена и имеет пологий максимум. При больших x потенциал $\chi(x)$ убывает быстрее, чем $\frac{1}{x}$, при $x \rightarrow 0$, $x\chi(x)$ также равно нулю. Поэтому неравенство (71,11) при данном l выполнено лишь при достаточно большом значении Z . Это значит, что кривая U_{eff} целиком лежит выше оси абсцисс при достаточно малом Z и проходит ниже оси при достаточно большом Z . Состояний с $U_{\text{eff}} > 0$ быть не может. Поэтому граница реализуемых состояний определяется условием касания кривой U_{eff} оси абсцисс, т. е. выполнением условий

$$U_{\text{eff}} = 0, \quad \frac{dU_{\text{eff}}}{dr} = 0,$$

или

$$\begin{aligned} Z_{\text{кр}}^{2/3} x\chi(x) &= \left(\frac{4}{3\pi}\right)^{2/3} \left(l + \frac{1}{2}\right)^2, \\ Z_{\text{кр}}^{2/3} [x^2\chi'(x) - x\chi(x)] &= -2 \left(\frac{4}{3\pi}\right)^{2/3} \left(l + \frac{1}{2}\right)^2. \end{aligned} \quad (71,12)$$

Каждому значению l отвечает свое критическое значение заряда ядра $Z_{\text{кр}}$, при котором выполняются условия (71,12).

Из этих уравнений легко исключить χ' и χ , после чего находим связь между l и $Z_{\text{кр}}$:

$$Z_{\text{кр}} = 0,155 (2l + 1)^3. \quad (71,13)$$

Полагая в последней формуле $l = 1, 2, 3, \dots$ и округляя результат до ближайших целых чисел, мы находим значения $Z_{\text{кр}}$, при которых начинается заполнение состояний с указанными моментами. Эти значения соответственно:

$$Z_{\text{кр}} = 5,21, 58,124. \quad (71,14)$$

В § 73 будет показано, что этот результат имеет важное значение для понимания свойств сложных атомов.

Другим важным приложением метода Томаса — Ферми является изучение свойств положительных ионов.

В этом случае можно ожидать, что из-за преобладающего заряда ядра электронная оболочка будет сжата и электронная плотность будет спадать настолько быстро, что можно ввести конечный радиус электронной оболочки R^* . Вне иона при $r > R^*$ должно существовать электрическое поле с потенциалом

$$\varphi = \frac{|\epsilon| Z (1 - \sigma)}{r}, \quad r > R^*,$$

где величина $\sigma = \frac{|\text{заряд оболочки}|}{\text{заряд ядра}}$ именуется степенью ионизации.

При $r = R^*$ потенциал равен

$$\varphi_0 = \frac{Z |e| (1 - \sigma)}{R^*}.$$

Соответственно, энергия электрона на поверхности иона равна ($e\varphi_0$).

Условие того, что электрон является связанным в ионе, приобретает вид

$$E = \frac{p^2}{2m} + e\varphi \leq e\varphi_0$$

вместо $E \leq 0$ для нейтрального атома. Соответственно, максимальный импульс $p_{\text{макс}} = \sqrt{2me}(\varphi_0 - \varphi)^{1/2}$, и уравнение (71,5) для иона приобретает вид

$$\frac{1}{r} \frac{d^2(r\varphi)}{dr^2} = - \frac{4e(2me)^{3/2}(\varphi_0 - \varphi)^{3/2}}{3\pi\hbar^3}.$$

Его интегрирование с учетом граничного условия на поверхности иона $\varphi = \varphi_0$ и условия (71,6) произведено, как и для атома, численно. Кривая $\chi(x)$ для иона изображена на рис. 18 сплошной линией. Кривая $\chi(x)$ пересекает ось абсцисс в точке $x^* = \frac{R^*}{a}$, где R^* определяется условием

$$4\pi \int_0^{R^*} \rho r^2 dr = -Ze\sigma.$$

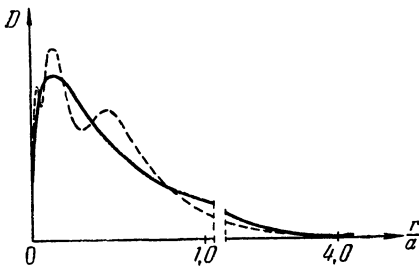


Рис. 20.

На рис. 20 приведено распределение радиальной электронной плотности для иона Rb^+ ; рассчитанное по методу Томаса — Ферми и по Хартри (пунктирная кривая). Мы видим, что в периферической части иона совпадение между кривыми несколько лучше, чем у атома.

Границы применимости метода Томаса — Ферми существенно связаны с границами применимости квазиклассического приближения. Формула (39,23) после подстановки в нее выражений $U = e\varphi = Ze^2/r$, $p \simeq p_{\text{макс}} = \sqrt{2me\varphi}$ дает в качестве критерия применимости метода Томаса — Ферми условие

$$r \gg \hbar^2 / (Ze^2m) \sim a/Z.$$

На больших расстояниях $r \sim a$ квазиклассическое приближение снова становится неприменимым. Таким образом, метод Томаса — Ферми применим при r , лежащих в интервале

$$a/Z \ll r \ll a. \quad (71,15)$$

§ 72. Квантовые числа, характеризующие состояния электронов в атомах

Перейдем теперь к обсуждению свойств многоэлектронных атомов. Очевидно, в многоэлектронном атоме — системе, состоящей из ядра и нескольких электронов, — должны выполняться законы сохранения полной энергии, полного момента количества движения и проекции момента количества движения на произвольную ось. По аналогии с теорией атома водорода можно ввести квантовые числа, определяющие значения сохраняющихся величин. На первый взгляд кажется, что квантовые числа должны характеризовать всю систему в целом, так как ни энергия, ни момент количества движения отдельного электрона, вообще говоря, не сохраняются. Однако метод самосогласованного поля позволяет рассматривать электроны как независимые частицы (волновая функция системы является произведением волновых функций отдельных частиц), находящиеся во внешнем поле. Каждый из электронов движется в самосогласованном сферически-симметричном поле ядра и остальных электронов. Так как при движении в сферически-симметричном поле сохраняется энергия, момент количества движения и его проекция, то не только атом как целое, но и отдельный электрон может характеризоваться квантовыми числами n , l , m . Самосогласованное поле атома не является кулоновским полем, поэтому уровни энергии будут зависеть не только от n , но и от l . Естественно, что энергия электрона не зависит от ориентации его механического момента в пространстве и, следовательно, не может зависеть от квантового числа m .

Таким образом, мы видим, что для характеристики состояния атома нужно указать состояние каждого атомного электрона. Состояния с моментом $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ обозначаются соответственно через s, p, d, f и т. д. Главное квантовое число указывается в виде цифры, стоящей впереди. Например, обозначение $5f$ указывает, что в данном состоянии электрон характеризуется квантовым числом $n = 5$ и имеет орбитальный момент $l = 3$. Если несколько электронов находится в состоянии с одинаковыми числами n и l , то для простоты их число указывается в виде показателя степени. Например, нормальное состояние азота характеризуется формулой $1s^2, 2s^2, 2p^3$. Это означает, что два электрона имеют квантовые числа $n = 1, l = 0$; два других находятся в состоянии $n = 2; l = 0$ и, наконец, три электрона —